

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

**Applicants:** Toshio Fukuda et al. Attorney Docket No. 075834.00419

**Serial No.:** Herewith

**Filed:** Herewith

**Invention:** "INK USED IN INKJET RECORDING, METHOD FOR INKJET RECORDING, INKJET RECORDING HEAD AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, METHOD FOR TREATING INKJET RECORDING HEAD, AND INKJET PRINTER"

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop Patent Application

Commissioner for Patents

P. O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

SIR:

Applicant hereby submits certified copies of Japanese Patent Application Numbers JP2002-220681 filed July 30, 2002 and JP2002-257474 and hereby claims priority in the attached United States patent applications under the provisions of 35 USC §119. Applicant request that the claims for priority to these previously filed patent applications be made of record in this application.

Date: 7/25/03

Respectfully submitted,

  
Robert J. Depke  
**HOLLAND & KNIGHT LLC**  
131 South Dearborn Street, 30<sup>th</sup> Floor  
Chicago, Illinois 60603  
Tel: (312) 422-9050  
Attorney for Applicants

(Reg. #37,607)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月30日

出願番号

Application Number:

特願2002-220681

[ST.10/C]:

[JP2002-220681]

出願人

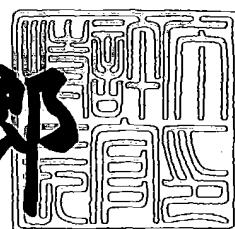
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038036

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0290071902  
【提出日】 平成14年 7月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B41M 5/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内  
【氏名】 福田 敏生  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内  
【氏名】 田中 康大  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002185  
【氏名又は名称】 ソニー株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100095588  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 田治米 登  
【代理人】  
【識別番号】 100094422  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 田治米 恵子  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009977  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707813

【ブルーフの要否】 要

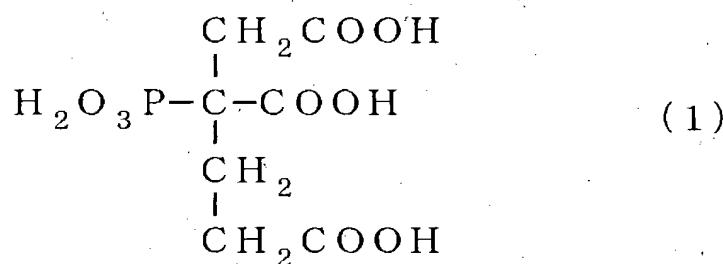
【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染料と水とを含有するインクジェット記録用インクにおいて  
、式(1)

【化1】

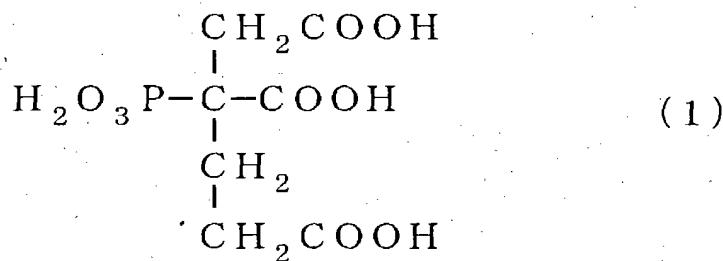


の有機ホスホン酸化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 式(1)の有機ホスホン酸化合物の含有量が、0.01~10重量%である請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 染料と水とを含有するインクジェット記録用インクを、インクジェットヘッドの吐出ノズルから記録紙に吐出させて画像を形成するインクジェット記録方法において、該インクジェット記録用インクとして、式(1)

【化2】



の有機ホスホン酸化合物を含有するものを使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、染料と水とを含有するインクジェット記録用インク、特に、サーマル方式インクジェットプリンタに特有の問題であるコゲーションと呼ばれる現象の発生を極力制御可能なインクジェット記録用インク、及びインクジェット記録方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、画像処理などの分野において、ハードコピーのカラー化に対するニーズが高まっている。このようなニーズに対して、従来、昇華型熱転写記録方式、溶融熱転写記録方式、インクジェット記録方式、電子写真記録方式、熱現像銀塩記録方式などのカラーハードコピー方式が提案されている。

#### 【0003】

これらの方のうちインクジェット記録方式では、インクジェットプリンタのプリンタヘッドに並べて設けられたノズルから、インクの液滴を吐出して記録用紙などの記録媒体に着弾させることにより、ドットと呼ばれる点を形成し、文字や画像などを形成している。このようなプリンタを使用するインクジェット記録方式は、他の方式を適用したプリンタと比較して、低コスト、高品質で、カラー化が容易であるという特長を有している。

#### 【0004】

ところで、このようなインクジェットプリンタは、インクを液滴として吐出させる方式の相違によって、圧電素子を用いて吐出を行うピエゾ方式、ヒーターである発熱素子を用いてインクの吐出を行うサーマル方式等に分類される。

#### 【0005】

これらの方のうち、サーマル方式は、インクジェットプリンタヘッド内に設けられた発熱素子によりインクを局所的に加熱して気泡を発生させ、その気泡により記録ヘッドのノズルと呼ばれる吐出口からインク液滴を飛翔させて記録媒体に着弾させて記録を行う方式である。

#### 【0006】

なお、発熱素子は、通常、半導体形成のプロセスで広く使用されているスパッタリング法によりタンタル、タンタルアルミ、窒化チタンなどの抵抗材料を所定

の基板上に堆積し、その上層にA1電極を形成した後、シリコン窒化膜などの保護層を形成することにより作製されたものである。

## 【0007】

このようなサーマル方式のインクジェットプリンタに使用するインクジェット記録用インクは、水及び必要に応じて水溶性有機溶剤や界面活性剤を含有する溶媒に、染料を溶解させ又は分散させたものである。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、サーマル方式を適用したインクジェットプリンタを用いて、従来のインクジェット記録用インクでインクジェット記録を行った場合には、染料の分解物や不純物などの異物が発熱素子表面に堆積付着するコゲーション (koagulation) と呼ばれる現象が発生するため、発熱素子によるインクの加熱が不十分となり、インクの吐出速度が低減し、インクの液滴の吐出が阻害されるという問題があった。

## 【0009】

この問題に対し、染料の合成時に混入し、コゲーションの原因の1つとして考えられている金属イオンなどの不純物を、インクジェット記録用インク中から除去することが提案されているが、インクジェット記録用インクの構成材料である染料が加熱により分解してしまうことは免れられないため、インクジェット記録用インクを精製して金属イオン等の不純物を除去したとしても、染料の分解物が発熱素子に堆積してしまうことは避けらず、コゲーションの発生を完全に防止することができない。

## 【0010】

本発明の目的は、以上の従来の技術の問題点を解決しようとするものであり、サーマル方式のインクジェット記録に適用した際に、コゲーション発生を抑制し、インクジェットプリンタヘッドからのインクの液滴の吐出を長期に渡り良好に維持できるインクジェット記録用インクを提供することである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

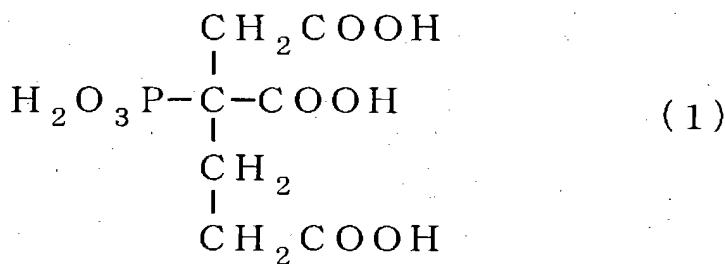
本発明者らは、インクジェット記録用インクに、特定の有機ホスホン酸化合物を含有させることにより、予想外にもコゲーションの発生を抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0012】

即ち、本発明は、染料と水とを含有するインクジェット記録用インクにおいて、式（1）

## 【0013】

## 【化3】



## 【0014】

の有機ホスホン酸化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクを提供する。

## 【0015】

また、本発明は、染料と水とを含有するインクジェット記録用インクを、インクジェットヘッドの吐出ノズルから記録紙に吐出させて画像を形成するインクジェット記録方法において、該インクジェット記録用インクとして、式（1）の有機ホスホン酸化合物を含有するものを使用することを特徴とするインクジェット記録方法を提供する。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0017】

本発明は、少なくとも染料と水とを含むインクジェット記録用インクであり、式（1）の有機ホスホン酸化合物を含有することを特徴とする。この有機ホスホン酸化合物を含有させることにより、コゲーションの発生を抑制でき、不純物の

発熱素子上への堆積が抑制される。このため、長期に渡り、インクジェットプリントヘッドからのインクの吐出速度を低めることなく、インク液滴を良好に吐出させることができ、高画質記録が可能となる。この理由は明確ではないが、発熱素子表面に式（1）の有機ホスホン酸化合物が付着して皮膜を形成し、その皮膜の存在により、染料の分解物や不純物などの種々の異物が堆積しがたい状態になるものと考えられる。

## 【0018】

本発明において、式（1）の有機ホスホン酸化合物のインクジェット記録用インク中の含有量は、少なすぎるとゴゲーションの抑制効果が十分でなく、多すぎるとインクジェット記録用インクの粘度上昇が著しく、インクジェットヘッドの吐出ノズルから吐出できなくなる場合があるので、好ましくは0.01重量%～1.0重量%、より好ましくは0.5重量%～5重量%である。

## 【0019】

使用できる染料としては、従来のインクジェット記録用インクに用いられている直接染料、酸性染料、反応性染料などに代表される公知の水溶性染料が挙げられる。具体的には、イエロー系直接染料として、C. I. ダイレクトイエロー1、同8、同11、同12、同24、同26、同27、同28、同33、同39、同44、同50、同58、同85、同86、同87、同88、同89、同98、同100、同110、マゼンタ系の直接染料としてC. I. ダイレクトレッド1、同2、同4、同9、同11、同13、同17、同20、同23、同24、同28、同31、同33、同37、同39、同44、同46、同62、同63、同75、同79、同80、同81、同83、同84、同89、同95、同99、同113、同197、同201、同218、同220、同224、同225、同226、同227、同228、同229、同230、同321、シアン系の直接染料として、C. I. ダイレクトブルー1、同2、同6、同8、同15、同22、同25、同41、同71、同76、同77、同78、同80、同86、同90、同98、同106、同108、同120、同158、同160、同163、同165、同168、同192、同193、同194、同195、同196、同199、同200、同201、同202、同203、同207、同225、同226、

同236、同237、同246、同248、同249、ブラック系の直接染料として、C. I. ダイレクトブラック17、同19、同22、同32、同38、同51、同56、同62、同71、同74、同75、同77、同94、同105、同106、同107、同108、同112、同113、同117、同118、同132、同133、同146が好ましく例示される。

## 【0020】

また、イエロー系の酸性染料として、C. I. アシッドイエロー1、同3、同7、同11、同17、同19、同23、同25、同29、同36、同38、同40、同42、同44、同49、同59、同61、同70、同72、同75、同76、同78、同79、同98、同99、同110、同111、同112、同114、同116、同118、同119、同127、同128、同131、同135、同141、同142、同161、同162、同163、同164、同165、マゼンタ系の酸性染料として、C. I. アシッドレッド1、同6、同8、同9、同13、同14、同18、同26、同27、同32、同35、同37、同42、同51、同52、同57、同75、同77、同80、同82、同83、同85、同87、同88、同89、同92、同94、同97、同106、同111、同114、同115、同117、同118、同119、同129、同130、同131、同133、同134、同138、同143、同145、同154、同155、同158、同168、同180、同183、同184、同186、同194、同198、同199、同209、同211、同215、同216、同217、同219、同249、同252、同254、同256、同257、同262、同265、同266、同274、同276、同282、同283、同303、同317、同318、同320、同321、同322、シアン系の酸性染料として、C. I. アシッドブルー1、同7、同9、同15、同22、同23、同25、同27、同29、同40、同41、同43、同45、同54、同59、同60、同62、同72、同74、同78、同80、同82、同83、同90、同92、同93、同100、同102、同103、同104、同112、同113、同117、同120、同126、同127、同129、同130、同131、同138、同140、同142、同143、同151、同154、同158、同161、同

166、同167、同168、同170、同171、同175、同182、同183、同184、同187、同192、同199、同203、同204、同205、同229、同234、同236、ブラック系の酸性染料として、C. I. アシッドブラック1、同2、同7、同24、同26、同29、同31、同44、同48、同50、同51、同52、同58、同60、同62、同63、同64、同67、同72、同76、同77、同94、同107、同108、同109、同110、同112、同115、同118、同119、同121、同122、同131、同132、同139、同140、同155、同156、同157、同158、同159、同191等を好ましく例示することができる。

## 【0021】

これらの染料の使用量については特に制限されるものではないが、一般的にはインクジェット記録用インク中に0.1~15重量%の範囲が好適である。

## 【0022】

また、本発明のインクジェット記録用インクは溶媒として水を含有するが、更に水溶性有機溶剤を併用することができる。このような水溶性有機溶剤としては、脂肪族一価アルコールや、多価アルコールや多価アルコール誘導体等が挙げられる。ここで、脂肪族一価アルコールは、インクジェット記録用インクの表面張力を調整し、普通紙、専用紙等の被記録媒体への浸透性、ドット形成性、印刷された画像の乾燥性を向上させる効果を有する。一方、多価アルコール又はその誘導体は、蒸発し難く、インクジェット記録用インクの冰点を下げる効果を有するために、インクジェット記録用インクの保存安定性を高め、プリンタ装置のノズルの目詰まりを防止する等の効果を有している。

## 【0023】

脂肪族一価アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコールが挙げられる。中でも、エチルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコールを好ましく使用できる。

## 【0024】

また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセロール等のアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、チオジグリコール等が挙げられる。

## 【0025】

また、多価アルコール誘導体としては、エチレングリコールジメチルエーテル等の上述した多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エチレングリコールジアセテート等の上述した多価アルコールの低級カルボン酸エステル類等が挙げられる。

## 【0026】

本発明のインクジェット記録用インクには、染料や水、水溶性有機溶剤以外にも、必要に応じて界面活性剤、pH調整剤、防腐剤、キレート剤などの公知の添加剤を配合することができる。

## 【0027】

本発明のインクジェット記録用インクは、染料、水、必要に応じ、水溶性有機溶剤等を常法により均一に混合することにより製造することができる。

## 【0028】

本発明のインクジェット記録用インクは、ゴゲーション抑制効果を有することから、熱エネルギーを吐出エネルギーとする公知のサーマル方式インクジェットプリンタのインクジェットヘッドの吐出ノズルから、記録紙に吐出させて画像を形成するインクジェット記録方法に好ましく適用することができる。なお、圧電素子を用いるピエゾ方式インクジェットプリンタを用いたインクジェット記録方法にも適用できる。

## 【0029】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。以下の実施例及び比較例において、インクジェット記録用インクへの式（1）の有機ホスホン酸化合物の添加量は固形分基準で調整した。

## 【0030】

## 実施例1～3

表1～表3に示された成分を、ミキサーにて十分攪拌しながら混合することにより、それぞれ実施例1～3のインクジェット記録用インクを調製した。

## 【0031】

## 【表1】

成分	(実施例1のインク組成)	重量%
染料 (マゼンタV P S P 2 5 0 0 5、バイエル社)	4	
有機溶剤： エチレングリコール	1 0	
ジエチレングリコール	1 0	
式(1)の有機ホスホ酸化合物(ババビットAM、ババ社)	0. 0 1	
水	7 5. 9 9	

## 【0032】

## 【表2】

成分	(実施例2のインク組成)	重量%
染料 (マゼンタV P S P 2 5 0 0 5、バイエル社)	4	
有機溶剤： エチレングリコール	5	
ジエチレングリコール	5	
グリセリン	1 0	
式(1)の有機ホスホ酸化合物(ババビットAM、ババ社)	5	
水	7 1	

【0033】

【表3】

成分	(実施例3のインク組成)	重量%
染料 (アシッドレッド289 (J-41A、日本化薬社)	4	
有機溶剤： エチレングリコール	5	
ジエチレングリコール	5	
グリセリン	10	
式(1)の有機ホスホン酸化合物(バ化ビットAM、バ化社)	0.5	
水	75.5	

【0034】

実施例4

市販のインクジェット記録用インク (PM800C マゼンタインク、エプソン社) 99重量部に式(1)の有機ホスホン酸化合物 (バイヒビットAM、バイエル社) 1重量部とをミキサーにて均一に混合し、インクジェット記録用インクを調製した。

【0035】

比較例1～3

表4～表6に示された成分を、ミキサーにて十分攪拌しながら混合することにより、それぞれ比較例1～3のインクジェット記録用インクを調製した。

【0036】

【表4】

成分	(比較例1のインク組成)	重量%
染料 (マゼンタVPS25005、バイエル社)	4	
有機溶剤： エチレングリコール	10	
ジエチレングリコール	10	
水	76	

【0037】

【表5】

成分	(比較例2のインク組成)	重量%
染料 (マゼンタV P S P 2 5 0 0 5、バイエル社)	4	
有機溶剤： エチレングリコール	5	
ジエチレングリコール	5	
グリセリン	10	
水	76	

【0038】

【表6】

成分	(比較例3のインク組成)	重量%
染料：アシッドレッド289 (J-41A、日本化薬社)	4	
有機溶剤： エチレングリコール	5	
ジエチレングリコール	5	
グリセリン	10	
水	76	

【0039】

## 比較例4

市販のインクジェット記録用インク (PM800C マゼンタインク、エプソン社) 9.9 重量部に水 1 重量部をミキサーにて均一に混合し、インクジェット記録用インクを調製した。

【0040】

## (評価)

実施例1～4及び比較例1～4のそれぞれのインクジェット記録用インクを、発熱素子 (抵抗値  $135\Omega$  の発熱抵抗体) をインクの吐出エネルギー源として利用したインクジェットプリンタ (吐出ノズル径  $20\mu m$ 、駆動電圧  $1.1V$ ) に搭載し、普通紙に対してインクを吐出させた。このとき、駆動周波数  $10kHz$  に

て、1億パルスの吐出を行なった。そして吐出初期のインク液滴の吐出速度及び1億パルス後のインク液滴の吐出速度を測定し、吐出速度の変化量（吐出速度低下率（%））を算出した。得られた結果を表7に示す。

## 【0041】

また、1億パルス吐出後における発熱素子の表面を観察し、堆積物、すなわちコゲーションの状態を光学顕微鏡にて観察した。なお、発熱素子表面において、堆積物がほとんど認められない状態を「A」、若干の堆積物が認められる状態を「B」、堆積物が認められる状態を「C」と評価した。その評価結果を表7に示す。更に、発熱素子表面の堆積物の厚みを、カラーレーザー顕微鏡（商品名：VK-8500、キーエンス社）を用いて測定した。得られた測定結果を表7に示す。

## 【0042】

【表7】

	吐出速度 低下率（%）	ゴゲーション	堆積物厚
		の状態	( $\mu$ m)
実施例1	1.8	B	0.78
	2	A	0.10
	8	A	0.49
	4	A	0.15
比較例1	50以上	C	1.3
	50以上	C	1.25
	25	C	0.9
	4 測定不能	C	1.7

## 【0043】

表7から式（1）の有機ホスホン酸化合物を含有する実施例1～4のインクジェット記録用インクを用いて、サーマル方式のインクジェット記録を行った場合、2億パルス印画後における吐出速度の低下率が20%以下であり、低下の割合

としては実用可能な範囲であることがわかる。また、発熱素子表面に付着した堆積物の厚みは、いずれも0.8 μm以下であり、発熱素子表面における堆積物量が非常に少ないことがわかる。特に、実施例1では、若干の堆積物のみが確認され、実施例2では、ほとんど認められず、実施例3および4では、堆積物はほとんどない状態であり、発熱素子表面に色がついた程度であった。

#### 【0044】

一方、比較例1～4のインクジェット記録用インクを用いた場合には、2億パルス印画後における吐出速度の低下率が20%を超えてしまい、吐出速度の低下の割合が大きすぎて実用不可能であることがわかる。また、発熱素子表面に付着した堆積物の厚みは、いずれも0.8 μmを超えており、発熱素子表面における堆積物量が非常に多いことがわかる。特に、比較例4のインクジェット記録用インクを用いると、コゲーションの発生が著しいため、インクジェット記録用インクの吐出が不可能となった。また、比較例4のインクジェット記録用インクを用いたプリンタの吐出ノズルの発熱素子を観察したところ、発熱素子表面にかなりの量の堆積物が確認された。

#### 【0045】

以上の測定結果より、式(1)の有機ホスホン酸化合物を含有するインクジェット記録用インクをサーマル方式のインクジェットプリンタヘッドに適用すると、発熱素子表面に付着する種々の異物などの付着、すなわちコゲーションの発生を十分に抑制することが可能であることがわかる。

#### 【0046】

##### 【発明の効果】

本発明のインクジェット記録用インクによれば、サーマル方式のインクジェット記録に適用した際に、コゲーション発生を抑制し、インクジェットプリンタヘッドからのインクの液滴の吐出を長期に渡り良好に維持できる。

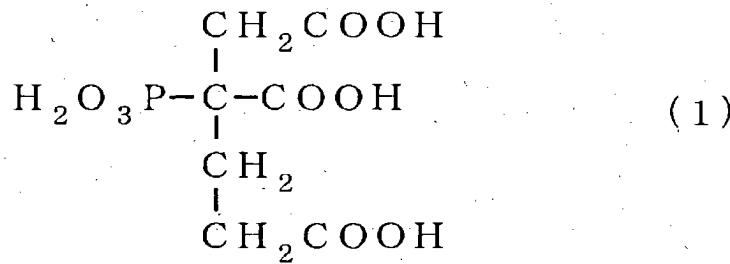
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サーマル方式のインクジェット記録に適用した際に、コゲーション発生を抑制し、インクジェットプリンタヘッドからのインクの液滴の吐出を長期に渡り良好に維持できるインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 染料と水とを含有するインクジェット記録用インクに、式(1)

【化1】



の有機ホスホン酸化合物を含有させる。有機ホスホン酸化合物の好ましい含有量は、0.01～10重量%である。このインクジェット記録用インクは、サーマル方式のインクジェットヘッドの吐出ノズルから記録紙に吐出させて画像を形成するインクジェット記録方法に、好ましく適用できる。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-220681
受付番号	50201121069
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成14年 8月 5日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100095588

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所

田治米 登

【氏名又は名称】

## 【代理人】

【識別番号】 100094422

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所

田治米 恵子

【氏名又は名称】

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社